# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007783

International filing date: 25 April 2005 (25.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-133292

Filing date: 28 April 2004 (28.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 June 2005 (09.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 4月28日

出 願 番 号

Application Number: 特願 2 0 0 4 - 1 3 3 2 9 2

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP2004-133292

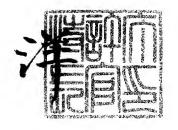
出 願 人

本田技研工業株式会社

Applicant(s):

2005年 5月25日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office )· 11)



【書類名】 特許願 【整理番号】 PCQ18322HE 【提出日】 平成16年 4月28日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H01L 31/042 【発明者】 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1-10-1 ホンダエンジニアリング株式 会社内 【氏名】 米澤 諭 【発明者】 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1-10-1 ホンダエンジニアリング株式 会社内 【氏名】 林田 匡史 【特許出願人】 【識別番号】 000005326 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100077665 【弁理士】 【氏名又は名称】 千葉 剛宏 【選任した代理人】 【識別番号】 100116676 【弁理士】 【氏名又は名称】 宮寺 利幸 【選任した代理人】 【識別番号】 100077805 【弁理士】 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 001834 【納付金額】 16,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】

【包括委任状番号】

9711295

0206309

# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

金属からなる第1電極と、前記第1電極上に形成されてP型半導体であるカルコバイライト化合物からなる光吸収層と、前記光吸収層上に形成されてN型半導体である第2電極との積層体を有するカルコパイライト型太陽電池であって、

前記積層体を保持する絶縁性基板にマイカが含まれ、

且つ前記絶縁性基板と前記積層体との間に、少なくともバインダとして機能するバインダ層が介装されていることを特徴とするカルコパイライト型太陽電池。

# 【請求項2】

請求項1記載の太陽電池において、前記バインダ層がTiN又はTaNを含むとともに、0.5~1μmの厚みに設定されていることを特徴とするカルコパイライト型太陽電池

# 【請求項3】

請求項1又は2記載の太陽電池において、前記絶縁性基板は、マイカと樹脂が混合された後に焼成された集成マイカであることを特徴とするカルコパイライト型太陽電池。

### 【請求項4】

請求項3記載の太陽電池において、前記絶縁性基板と前記バインダ層との間に、SiN又は $SiO_2$ を含むとともに上端面の起伏が前記絶縁性基板の上端面の起伏に比して小さい平滑化層が設けられていることを特徴とするカルコバイライト型太陽電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】カルコパイライト型太陽電池

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

本発明は、マイカを含む絶縁性基板を有するカルコパイライト型太陽電池に関する。

# 【背景技術】

# [0002]

カルコパイライト型太陽電池は、Cu(InGa)Seと表記されるカルコパイライト化合物(以下、CIGSともいう)を光吸収層として備える太陽電池であり、エネルギ変換効率が高い、経年変化による光劣化がほとんど起こらない、耐放射線特性に優れる、光吸収波長領域が広い、光吸収係数が大きい等、種々の利点を有することから特に着目されており、量産化のために様々な検討がなされている。

# [0003]

図5に示すように、この種のカルコパイライト型太陽電池10は、ガラス基板12上に積層体14が積層されることによって設けられる。ここで、積層体14は、M o からなる第1電極16と、C I G S からなる光吸収層18と、Z n O / A 1 からなる透明な第2電極20とを基本構造とするものであるが、光吸収層18と第2電極20との間に、これら光吸収層18と第2電極20との熱膨張係数の相違を緩和するためのバッファ層22及び高抵抗層(半絶縁層)24が介装されるのが一般的である。さらに、第2電極20上には、光吸収に入射された光が反射して外部に漏れることを防止するための反射防止層26が設けられている。バッファ層22、高抵抗層24、反射防止層26の各々は、例えば、C d S、Z n O、M g F 2 からなる。バッファ層22の材質には、Z n O、I n S が選定されることもある。

# $[0\ 0\ 0\ 4]$

第1電極16の一部は積層体14から露呈されており、この露呈した部位には、第1リード部28が設けられる。その一方で、第2電極20の一部も反射防止層26から露呈されており、この露呈した部位には、第2リード部30が設けられている。

# [0005]

このように構成されたカルコバイライト型太陽電池10に太陽光等の光が照射されると、光吸収層18に電子と正孔の対が生じる。そして、P型半導体であるCIGS製の光吸収層18と、N型半導体である第2電極20との接合界面において、電子が第2電極20(N型側)の界面に集合するとともに、正孔が光吸収層18(P型側)の界面に集合する。この現象が起こることにより、光吸収層18と第2電極20との間に起電力が生じる。この起電力による電気エネルギを、第1電極16と第2電極20にそれぞれ接続された第1リード部28、第2リード部30から電流として外部へと取り出すようにしている。

# [0006]

図5に示されるカルコバイライト型太陽電池10は、通常、以下のようにして作製される。すなわち、先ず、スバッタリング成膜により、ソーダライムガラス等からなるガラス 基板12にMoからなる第1電極16を成膜する。

# [0007]

次に、レーザ光を照射することによってこの第1電極16を分割する。この操作は、スクライブと呼称される。

### [0008]

分割時に発生した切削屑を水洗によって除去した後、スパッタリング成膜によってCu、In、Geを第1電極16上に付着させ、前駆体を設ける。この前駆体を、基板及び第1電極16ごと加熱処理炉内に収容し、 $H_2Se$ ガス雰囲気中でアニールを行う。このアニールの際に前駆体のセレン化が起こり、CIGSからなる光吸収層18が形成される。

### $[0\ 0\ 0\ 9\ ]$

次に、CdS、ZnO、InS等のN型のバッファ層22を光吸収層18上に設ける。バッファ層22は、例えば、スパッタリング成膜やケミカルバスデポジション(CBD)

等によって形成される。

 $[0\ 0\ 1\ 0\ ]$ 

さらに、ZnO等の高抵抗層24をスパッタリング成膜等によって形成した後、レーザ 光や金属針を用い、高抵抗層24、バッファ層22及び光吸収層18のスクライブを行う 。すなわち、高抵抗層24、バッファ層22及び光吸収層18を分割する。

 $[0\ 0\ 1\ 1]$ 

次に、スパッタリング成膜によってZnO/Alからなる第2電極20を設けた後、レーザ光や金属針を用いて第2電極20、高抵抗層24、バッファ層22及び光吸収層18のスクライブを行う。

 $[0\ 0\ 1\ 2]$ 

最後に、第1電極16及び第2電極20において露呈した部位に、第1リード部28及び第2リード部30をそれぞれ設ける。これにより、カルコバイライト型太陽電池10が得られるに至る。

 $[0\ 0\ 1\ 3]$ 

このようにして得られたカルコパイライト型太陽電池10はセルであり、通常は、複数個のセルが互いに電気的に連結されてパネル形状に大型化されたものが実用に供される。

 $[0\ 0\ 1\ 4]$ 

上記したように、基板の材質としてはガラスが選定されることが通例である。この理由は、入手が容易であり且つ価格が安価であり、表面が平滑であるので該基板に積層される膜の表面を比較的平滑にすることができ、しかも、ガラス中のナトリウムが光吸収層まで拡散する結果、エネルギ変換効率が大きくなるからである。

 $[0\ 0\ 1\ 5]$ 

しかしながら、ガラス基板を用いた場合、前駆体をセレン化する際の温度を高く設定することができないのでエネルギ効率が著しく大きくなる組成までセレン化を進行させることが困難である。また、基板が厚いのでカルコパイライト型太陽電池を製造する際に該ガラス基板を送り出す送り出し装置等が大型化するとともに、製造されたカルコパイライト型太陽電池の質量が大きくなるという不具合がある。しかも、ガラス基板には可撓性がほとんどないため、ロールトゥロールプロセスと呼称される大量生産製法を適用することが困難である。

 $[0\ 0\ 1\ 6\ ]$ 

この不具合を解決する方策として、基板の材質をガラス以外のものに変更することが想起される。例えば、特許文献 1 には、高分子フィルムを基板とするカルコパイライト型太陽電池が提案されている。その他、特許文献 2 には、カルコパイライト型燃料電池の基板の材質としてステンレス鋼が挙げられており、特許文献 3 には、ガラス、アルミナ、マイカ、ポリイミド、モリブデン、タングステン、ニッケル、グラファイト、ステンレス鋼が列挙されている。ここで、特許文献 2 においては、このステンレス基板がセレン化の際にセレンから攻撃を受けることを回避するべく、S i O 2 又はF e F 2 からなる保護層を設けることが提案されている。

 $[0\ 0\ 1\ 7\ ]$ 

【特許文献1】特開平5-259494号公報

【特許文献2】特開2001-339081号公報

【特許文献3】特開2000-58893号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 1\ 8]$ 

しかしながら、特許文献 1 に記載されたように高分子フィルムを基板とする場合、カルコパイライト型太陽電池に可撓性は生じるものの、セレン化の際に高温とすることができないという問題がある。例えば、ポリイミドでは 260 C以上とすることができないので、 $H_2Se$  ガスを使用して 500 C以上となるセレン化を行うことができない。

 $[0\ 0\ 1\ 9]$ 

また、特許文献 2 記載の技術には、保護層によるステンレス基板の保護が十分であるとは言い難い側面がある。すなわち、場合によっては、セレン化の際にステンレス基板が腐食し、このために第 1 電極が脱落することがある。また、保護層が脱落して導電性のステンレス基板が露呈してしまうため、金属針によるスクライブを行うことができないという不具合が顕在化している。

# [0020]

さらに、特許文献3では、各種の材料が基板の材質として挙げられているものの、該特許文献3中で開示されたカルコバイライト型太陽電池の基板は、すべてガラス基板である。このため、他の材料を使用してもセレン化の際に腐食を回避することが可能であるか否かは明らかではない。例えば、マイカ粒子が樹脂で結合された集成マイカを基板として積層体を設けると、この積層体が集成マイカ基板から脱落し易く、また、エネルギ変換効率が低下することが認められる。

# $[0\ 0\ 2\ 1\ ]$

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、大量生産を行うことが可能であり、しかも、エネルギ変換効率や開回路電圧が大きく、基板から積層体が脱落すること を回避することも可能なカルコバイライト型太陽電池を提供することを目的とする。

### 【課題を解決するための手段】

# [0022]

前記の目的を達成するために、本発明は、金属からなる第1電極と、前記第1電極上に 形成されてP型半導体であるカルコバイライト化合物からなる光吸収層と、前記光吸収層 上に形成されてN型半導体である第2電極との積層体を有するカルコバイライト型太陽電 池であって、

前記積層体を保持する絶縁性基板にマイカが含まれ、

且つ前記絶縁性基板と前記積層体との間に、少なくともバインダとして機能するバインダ層が介装されていることを特徴とする。

# [0023]

マイカは、可撓性に富む。このため、例えば、後述する集成マイカを巻回して送り出し、所定の寸法に切断することで基板を形成することが可能である。換言すれば、集成マイカをロール状に巻回することができるので、大量生産製法であるロールトゥロールプロセスを採用することが容易である。すなわち、カルコバイライト型太陽電池の大量生産を図ることができる。

# [0024]

また、マイカはソーダライムガラスに比して安価であるので、カルコバイライト型太陽電池の製造コストを低廉化することができる。しかも、軽量であるので、カルコバイライト型太陽電池の質量を小さくすることもできる。

# [0025]

さらに、マイカの耐熱性及び耐食性がガラス基板に比して著しく優れているので、光吸収層を設けるべく第1電極上に付着されたCu、In、Geの前駆体に対し、 $H_2Se$  ガスを使用して $600\sim700$  C 程度でセレン化を施すことができる。このような条件下においては、前駆体のセレン化を確実に進行させることができるので、開回路電圧が大きなカルコバイライト型太陽電池を構成することができる。

# [0026]

さらにまた、マイカ基板と積層体との間にバインダ層を介装させるので、マイカ基板と 積層体との接合強度が確保される。このため、積層体がマイカ基板から脱落することが回 避される。

### $[0\ 0\ 2\ 7]$

そして、このバインダ層が存在することによって、マイカ基板に含まれる不純物が光吸 収層まで拡散することが阻止される。このため、カルコバイライト型太陽電池のエネルギ 変換効率を向上させることができる。

# [0028]

ここで、バインダ層の好適な材質としては、TiN又はTaNを含む物質が挙げられる。バインダ層の厚みは、 $0.5\sim 1~\mu$  mであることが好ましい。

# [0029]

一方、絶縁性基板の好適な材質としては、粉粒状のマイカと樹脂が混合された後に焼成された集成マイカを挙げることができる。

# [0030]

この場合、絶縁性基板とバインダ層との間に、SiN又は $SiO_2$ を含むとともに上端面の起伏が絶縁性基板の上端面の起伏に比して小さい平滑化層を設けることが好ましい。これにより、第1電極や光吸収層に起伏が転写されることを回避することができ、その結果、カルコパイライト型太陽電池の開回路電圧が大きくなるという利点が得られる。

# 【発明の効果】

# [0031]

本発明によれば、マイカ基板を採用するので、軽量で且つ可撓性に富み、しかも、カルコパイライト型太陽電池の大量生産を行うことが可能となる。また、マイカ基板と積層体との間にバインダ層を介装するので、積層体がマイカ基板から脱落することを回避することができ、しかも、エネルギ変換効率等の特性に優れたカルコパイライト型太陽電池を構成することができる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# [0032]

以下、本発明に係るカルコパイライト型太陽電池につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。なお、図5に示される構成要素と同一の構成要素には同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。

# [0033]

図1は、本実施の形態に係るカルコバイライト型太陽電池50の概略縦断面図である。 このカルコバイライト型太陽電池50は、基板52と、積層体14と、これら基板52と 積層体14の間に介装された平滑化層54及びバインダ層56とを有する。

# [0034]

本実施の形態において、基板52は、集成マイカで形成されている。ここで、集成マイカとは、粉粒状のマイカと樹脂が混合された後に焼成されたものを指称する。

# [0035]

集成マイカは、抵抗値が $10^{12}\sim10^{16}\Omega$ と著しく大きい絶縁体であり、また、酸、アルカリ、 $H_2Se$  ガス等に対する耐性も高いという性質を有する。さらに、軽量であり且つ可撓性に富む。しかも、ソーダライムガラス等のガラス基板の耐熱温度が $500\sim55$ 0℃であるのに対し、集成マイカは、 $600\sim800$ ℃と比較的高い耐熱温度を示す。

### [0036]

ここで、図2に拡大して示すように、集成マイカからなる基板52の上端面には、凹部58及び凸部60が存在する。すなわち、集成マイカ基板52の上端面は、大きく起伏している。

# [0037]

この起伏した集成マイカ基板52上に積層体14を構成する第1電極16を積層した場合、該第1電極16の上端面にも起伏が転写される。このような第1電極16上に光吸収層18を設けた場合、最終製品であるカルコバイライト型太陽電池50の開回路電圧が低下する傾向がある。

# [0038]

そこで、本実施の形態においては、集成マイカ基板52に比して起伏が小さい平滑化層54を介装するようにしている。起伏がより小さい平滑化層54が介装されることにより、第1電極16や光吸収層18の上端面に転写される起伏が小さくなる。従って、カルコパイライト型太陽電池50の開回路電圧が低下することを回避することができる。

# [0039]

この平滑化層 5 4 の材質としては、例えは、S i N Z は S i O 2 が選定される。この場

合、成膜が容易であるという利点がある。また、平滑化層54が集成マイカ基板52及びバインダ層56と良好に接合するので、接合強度を確保することができる。

# [0040]

平滑化層 5 4 上に設けられたバインダ層 5 6 は、集成マイカ基板 5 2 及び平滑化層 5 4 の双方を強固に接合させるための層である。また、集成マイカ基板 5 2 から拡散した不純物のそれ以上の拡散を阻止するための拡散防止層としての役割を果たす。すなわち、バインダ層 5 6 が存在することによって、集成マイカ基板 5 2 に含まれていた不純物が光吸収層 1 8 に拡散することが回避される。

# $[0\ 0\ 4\ 1]$

バインダ層 5 6 の好適な材質としては、T i N Z は T a N が挙げられる。このような物質は、平滑化層 5 4 の材質である S i N Z は S i O 2 や、第 1 電極 1 6 の材質である M o 等と良好に接合する。従って、平滑化層 5 4 を介し、良好な接合強度で積層体 1 4 を集成マイカ基板 5 2 に保持することができる。

# [0042]

バインダ層 5 6 の厚みは、0 .  $5\sim 1~\mu$  mであることが好ましい。0 .  $5~\mu$  m未満であると、バリアとして機能することが容易でなくなる。また、 $1~\mu$  mを超えると、接合強度を確保することが容易でなくなる。

# [0043]

積層体14は、Moからなる第1電極16、CIGSからなる光吸収層18、CdSからなるバッファ層22、ZnOからなる高抵抗層24、ZnO/A1からなる透明な第2電極20、MgF2からなる反射防止層26がバインダ層56側からこの順序で積層されて形成されている。また、第1電極16及び第2電極20の一部は露呈されており、露呈した各部位には、第1リード部28及び第2リード部30がそれぞれ設けられる。

# $[0\ 0\ 4\ 4\ ]$

このように構成された本実施の形態に係るカルコバイライト型太陽電池50は、上記したように、基板52が集成マイカからなるので、可撓性に富む。このため、集成マイカをロール状に巻回して送り出すことができるので、大量生産製法であるロールトゥロールプロセスを採用することが容易である。すなわち、カルコバイライト型太陽電池50の大量生産を図ることができる。

# [0045]

しかも、集成マイカはソーダライムガラスに比して一層安価且つ軽量であるので、カルコバイライト型太陽電池50の製造コストを低廉化することができるとともに、該カルコパイライト型太陽電池50の質量を小さくすることもできる。

### [0046]

また、上記したように、集成マイカの耐熱性及び耐食性はガラス基板 12 に比して著しく優れている。このため、光吸収層 18 を設けるべく第 1 電極 16 上に付着された 0 u、 1 n、0 e の前駆体に対し、0 H 1 S e ガスを使用して 1 0 0 1 C 程度でセレン化を施すことができる。このような条件下においては、前駆体のセレン化を確実に進行させることができるので、最終製品であるカルコパイライト型太陽電池 1 0 は、開回路電圧が著しく大きいものとなる。

# [0047]

この理由は、 $600\sim700$  ℃で気相によるセレン化を行うことにより、Ga が結晶状態で略均一に分散した光吸収層 18 が形成されるためにバンドギャップが拡大するためであると推察される。

# [0048]

さらに、本実施の形態によれば、集成マイカ基板52と積層体14との間にバインダ層56を介装させているので、集成マイカ基板52と積層体14との接合強度が確保される。このため、積層体14が集成マイカ基板52から脱落することが回避される。

### [0049]

さらにまた、集成マイカ基板52には、A1、K、Li、Na、Mg、F等の不純物が

含まれるが、バインダ層 5 6 が存在することによって、これら不純物が光吸収層 1 8 へ拡散することが阻止される。このため、エネルギ変換効率に優れたカルコバイライト型太陽電池 5 0 を得ることができる。

 $[0\ 0\ 5\ 0\ ]$ 

その上、この場合、集成マイカ基板52の上端面の起伏を平滑化層54によって可及的に小さくしているので、第1電極16や光吸収層18に起伏が転写されることを回避することができ、その結果、カルコパイライト型太陽電池50の開回路電圧が大きくなるという利点がある。

[0051]

なお、本実施の形態では、平滑化層 5 4 を設けるようにしているが、カルコパイライト型太陽電池 5 0 のエネルギ変換効率が低下しない程度に集成マイカ基板 5 2 の上端面が平滑であるならば、図 3 に示すように、平滑化層 5 4 を設けることなく集成マイカ基板 5 2 上に直接バインダ層 5 6 を設けるようにしてもよい。バインダ層 5 6 の材質であるTiNやTaNは、基板 5 2 の材質である集成マイカとも良好に接合する。従って、この場合においても基板 5 2 と積層体 1 4 との接合強度を確保することができる。この場合においても、バインダ層 5 6 の厚みは 0 5  $\sim$  1  $\mu$  mとすることが好ましい。

[0052]

また、TiNやTaNは、平滑化層54の材質である<math>SiN又は $SiO_2$ に比して大きな接合強度で集成マイカ基板52と接合することから、さらなる接合強度を確保するべく、図4に示すように、集成マイカ基板52と平滑化層54との間にさらにバインダ層56を設けるようにしてもよい。

 $[0\ 0\ 5\ 3\ ]$ 

さらに、図3及び図4から諒解されるように、バッファ層22、高抵抗層24及び反射 防止層26を設けることなく積層体14としてもよい。

[0054]

さらにまた、第1電極16は、Wからなるものであってもよい。

【図面の簡単な説明】

[0055]

【図1】本実施の形態に係るカルコバイライト型太陽電池の概略縦断面図である。

【図2】図1の要部拡大図である。

【図3】別の実施の形態に係るカルコバイライト型太陽電池の概略縦断面図である。

【図4】また別の実施の形態に係るカルコパイライト型太陽電池の概略縦断面図である。

【図5】従来技術に係るカルコバイライト型太陽電池の概略縦断面図である。

【符号の説明】

[0056]

10、50…カルコパイライト型太陽電池 12…ガラス基板

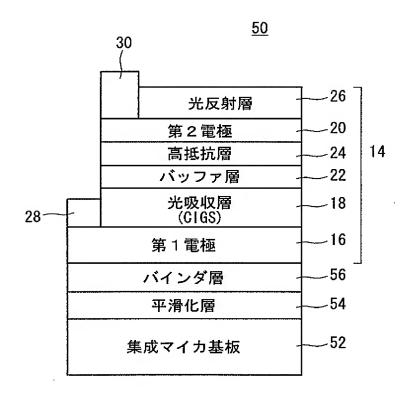
14…積層体 16…第1電極

18 … 光吸収層 20 … 第2電極

5 2 … 集成マイカ基板 5 4 … 平滑化層

56…バインダ層

FIG. 1



【図2】

FIG. 2

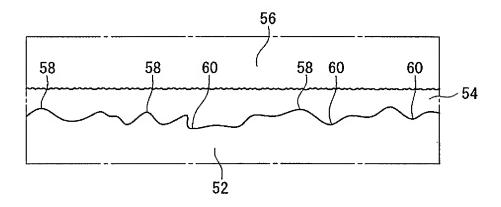
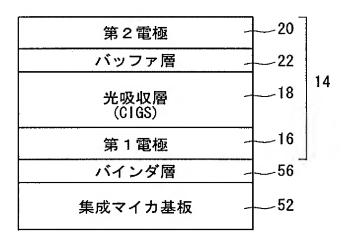


FIG. 3



【図4】

FIG. 4

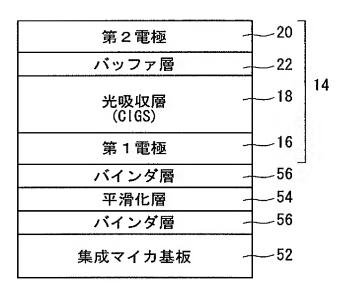
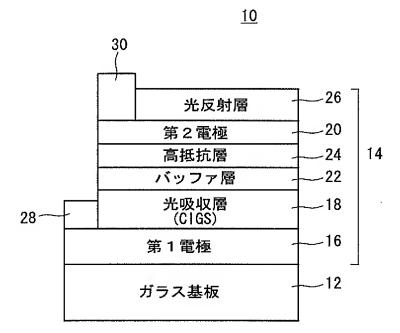


FIG. 5



【書類名】要約書

【要約】

【課題】エネルギ変換効率や開回路電圧が大きく、基板から積層体が脱落することが阻止されたカルコバイライト型太陽電池を大量生産する。

【解決手段】カルコパイライト型太陽電池 50 は、粉粒状のマイカが樹脂で結合された集成マイカ基板 52 を有する。この集成マイカ基板 52 上には、第1電極 16 と、光吸収層 18 と、第2電極 20 とを有する積層体 14 が積層されており、集成マイカ基板 52 と積層体 14 との間には、平滑化層 54 とバインダ層 56 とが介装されている。平滑化層 54 は、好ましくは 51 N又は 51 〇2 からなり、一方、バインダ層 56 は、例えば、51 N又は 51 〇2 からなる。

【選択図】図1

# 出願人履歴

 0 0 0 0 0 0 5 3 2 6

 19900906

 新規登録

 5 9 1 0 6 1 8 8 4

東京都港区南青山二丁目1番1号 本田技研工業株式会社